

# 稀薄溶液中における (スチレン-*p*-クロロスチレン)・ 3-ブロック共重合体の Conformation

## II. 選択溶媒中における (スチレン-*p*-クロロスチレン)・ ブロック共重合体の Conformation の転移

島 美喜子・小川 悦代・佐藤 真理

(Received January 19, 1977)

互に非相溶的な 2 種類の homopolymer が 2 個あるいは 3 個連続したブロック共重合体に関して、固体状態あるいは濃厚溶液中では異種セグメント間の反撥相互作用に基づく分子内相分離の起るということが一般に知られている<sup>1,2,3</sup>。稀薄溶液中でも同様な現象が若し起るとすれば、A ブロック鎖と B ブロック鎖の domain が互いに重なり合わないよう分離するために共重合体分子鎖はもはや統計的な random coil の仮定が成立しないような segregated conformation をとるということが考えられる。稀薄溶液中で分子内相分離が起るか否かということは、ポリマーの性質、溶媒の性質、濃度、温度などの諸因子によって支配されるであろうと思われるが、特に用いた溶媒の二つの成分 homopolymer に対する溶媒力が著しく異なる場合、例えば、A homopolymer に対しては良溶媒、B homopolymer に対しては貧溶媒あるいは非溶媒として働く選択溶媒である場合にはブロック共重合体の形態的挙動に分子内相分離に基づくと思われる異常性の認められることが (スチレン-メチルメタクリレート)・3-ブロック および 2-ブロック共重合体<sup>4</sup>、(スチレン-イソプレン)・2-ブロック共重合体<sup>5,6</sup> などについて報告されている。稀薄溶液中のブロック共重合体の conformation については、random coil conformation と segregated conformation の二つが考えられ得るというのが、一般的な見解であるが、しかし、どのような場合に分子内相分離が起り segregated conformation をとるかということについては未だ明らかでない点が多い。Dondos<sup>7</sup>、Urwin ら<sup>8</sup>は同一溶媒中でも二つの conformation 間の転移を示すようなある一定の転移温度が存在するという見解をとっているようであるが、実験結果は未だ極めて限られたものである。

我々は前報<sup>8,9</sup>において (スチレン-*p*-クロロスチレン)・3-ブロック共重合体に関し、選択溶媒および非選択溶媒の両方を用いて粘度の測定を行ない、稀薄溶液中における conformation に対する共重合体の組成、分子構成の影響などを検討して来たが、選択溶媒である四塩化炭素 CCl<sub>4</sub>、クメン (Cum) 中でも測定温度 40°C においては、特に形態の異常性を示すと思われるような結果は粘度的挙動に関しては認められなかった。

本報告では選択溶媒であるクメン中における (スチレン-*p*-クロロスチレン)・3-ブロック共重合体の conformation の温度依存性について、極限粘度  $[\eta]$ 、光散乱、浸透圧の第 2 ビリアル係数  $A_2$  などの測定から検討を行なった結果について述べる。

## I. 実 験

### 1. ブロック共重合体試料

ブロック共重合体はテトラヒドロフラン溶媒中、ナフタリン Na を重合開始剤とするリビングアニオン重合法により合成したものであるが、その合成法については既に前報<sup>8)</sup>において述べたので省略する。測定に用いた試料は  $B_m A_n B_m$  型および  $A_m B_n A_m$  型 (A: スチレンモノマー単位, B: *p*-クロロスチレンモノマー単位,  $n$  および  $m$  は重合度) の 3-ブロック共重合体であるが、その分子量, 組成を Table I に示した。

### 2. 粘度の測定

稀釈型 Ubbelohde 粘度計を用いてポリマー溶液の粘度を測定し, Huggins 式により濃度  $c \rightarrow 0$  に外挿して極限粘度  $[\eta]$  を求めた<sup>10)</sup>。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'_H [\eta]^2 c \quad (1)$$

ただし,  $\eta_{sp}$  は比粘度,  $k'_H$  は Huggins の定数である。なお, 使用した粘度計の流下時間は 100 秒以上で, 運動エネルギーの補正は無視し得るように設計されたものである。溶液の濃度は 0.15~0.6 g/dl で温度は 60°C から 25°C まで変化させて測定を行なった。

### 3. 浸透圧の測定

Hewlett—Packard 社製の高速度メンブレン浸透圧計 502 型を用いて, 各試料のクメン溶液の浸透圧  $\pi$  を測定したが,  $\pi$  と溶液の濃度  $c$  との関係は次式で表わされる<sup>11)</sup>。

$$\pi/c = RT \left( \frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots \right) \quad (2)$$

ただし,  $M_n$  は試料の数平均分子量,  $A_2$  は第 2 ビリアル係数,  $R$  および  $T$  はそれぞれ気体定数, 絶対温度である。

$\pi/c \sim c$  の plot を行ない, 得られた直線関係の切片より  $M_n$  を slope より  $A_2$  を求めた。

### 4. 光散乱の測定

光散乱の測定は島津光散乱光度計により, 436 m $\mu$  の波長の光を用いて行なった。30°

TABLE I. Characteristics of Block Copolymer Samples.

Sample Type	Sample Code	ClSt mole frac.	$M_n \times 10^{-4}$
$A_m B_n A_m$	I-a-2	0.345	38.6
	I-b-1	0.507	30.9
	I-b-3	0.491	36.7
	I-b-5	0.520	58.1
	I-c-2	0.689	31.2
$B_m A_n B_m$	II-a-3	0.350	39.0
	II-b-4	0.482	30.1
	II-b-7	0.485	55.3
	PSt	0.000	37.6
	PClSt	1.000	38.0

から  $135^\circ$  までの散乱角度における散乱強度を測定し、データは Zimm の方法によって処理した。濃度  $c(\text{g/ml})$  の試料溶液の散乱角度  $\theta$  における還元散乱強度を  $R_\theta$  とするとき、試料の重量平均分子量  $M_w$  および自乗平均鎖両端間距離  $\langle r^2 \rangle$  との関係は次式で与えられる<sup>11)</sup>。

$$Kc/R_\theta = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c + \dots \quad (3)$$

$$K = (2\pi^2/\lambda_0^4 N) n_0^2 (dn/dc)^2$$

$$P(\theta)^{-1} = 1 + \left( \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^2} \right) \left( \frac{\langle r^2 \rangle_z}{6} \right) \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots$$

ただし、 $P(\theta)$  は散乱因子、 $A_2$  は第 2 ビリアル係数、 $n_0$  は溶媒の屈折率、 $\lambda_0$  は入射光の真空中における波長、 $N$  は Avogadro 定数、 $(dn/dc)$  は試料溶液の屈折率濃度変化係数である。

従って、 $(Kc/R_\theta)_{\theta=0} \sim c$  の関係を  $c \rightarrow 0$  に外挿することによって切片から重量平均分子量  $M_w$  を、 $(Kc/R_\theta)_{c=0} \sim \sin^2(\theta/2)$  の直線関係の slope からは自乗平均鎖両端間距離  $\langle r^2 \rangle$  を求めることができる。共重合体の場合、もし、試料に組成分布があるときには (3) 式から求められる分子量は必ずしも真の  $M_w$  とはならないが<sup>12)</sup>、本実験に用いた試料についてはこの影響は殆ど無視できるものと考えられる<sup>8)</sup>。

なお、屈折率濃度変化係数  $dn/dc$  の測定は島津示差屈折計により、波長、 $436 \text{ m}\mu$  の光を用いて行なった。

## II. 結果および考察

### 1. 極限粘度 $[\eta]$ の温度依存性

Fig. 1a および 1b はクメン溶液中で測定した  $[\eta]$  の値を温度に対して plot したものである。成分 homopolymer であるポリスチレン (PSt) およびポリ-*p*-クロロスチレン (PClSt) についての結果も比較のため示したが、PSt は pressure chemicals 社の  $M_n = 37.6 \times 10^4$  の標準試料を PClSt は我々の研究室でリビングアニオン重合により合成した  $M_n = 38.0 \times 10^4$  の試料を用いて測定を行なったものである。温度の低下と共に PSt および PClSt の  $[\eta]$  の値は僅かながら単調に減少して行く傾向を示すのに対し、ブロック共重合体の  $[\eta]$  の減少の仕方は試料の型、分子量、組成によって異なり、それぞれ特徴的な変化がみられるようである。Fig. 1a において I-a-2, I-b-1, I-c-2 は分子量  $M_n$  がそれぞれ 38.6 万, 30.9 万, 31.2 万, 組成がスチレン (St) のモル分率で 0.65, 0.49, 0.31 の  $A_m B_n A_m$  型共重合体試料であるが、St モル分率の高い I-a-2 の  $[\eta]$  の変化は最も緩やかであり、温度の低下と共に大体、直線的に減少する傾向を示している。これに比して、*p*-クロロスチレン (ClSt) モル分率の高い I-b-1 および I-c-2 の  $[\eta]$  の変化は著しく、かつ、曲線的であるが、3 試料に共通した特徴は  $40^\circ \sim 35^\circ \text{C}$  付近で  $[\eta]$  の減少の仕方にある変化があるように思われることである。この付近の温度以下での  $[\eta]$  の変化は、より高い温度領域における変化に比べてやや、緩慢になる。粘度測定は濃度  $0.15 \sim 0.6 \text{ g/dl}$  の溶液を用いて行なったが、高濃度の溶液は I-c-2 では  $40^\circ \text{C}$ , I-b-1 では  $35^\circ \text{C}$ , I-a-2 では  $30^\circ \text{C}$  でやや、不透明になってくる。しかし、濁りがでて溶液はかなり安定な状態であり、長時間放置しても沈殿はみられず、測定した  $[\eta]$  の値もよい再現性をもつことから、ポリマ

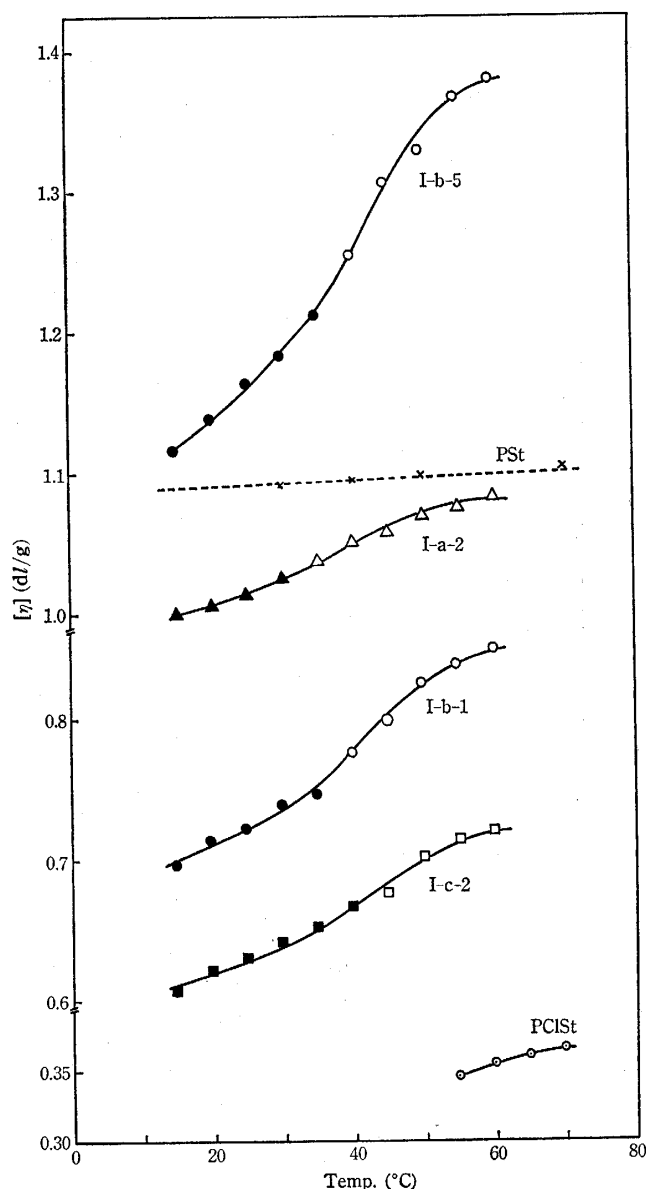


FIG. 1a. Temperature dependence of the intrinsic viscosities of  $A_mB_nA_m$  copolymers in cumene.

一分子全体としては溶解している状態にあると考えられる。Fig. 1b は  $B_mA_nB_m$  型共重合体についての測定結果であるが、 $[\eta]$  の変化は大體、単調であり、 $A_mB_nA_m$  型のような特徴はあまり見られないようである。II-a-3 は  $M_n$  が 39.0 万、St モル分率  $x=0.65$ 、II-b-4 は  $M_n=30.1$  万、 $x=0.52$  の試料であるが、 $A_mB_nA_m$  型より溶解性もよく、溶液に濁りが表われるのは共に  $30^\circ\text{C}$  付近である。なお、Fig. 1a の I-b-5 は  $M_n=58.1$  万、 $x=0.48$ 、Fig. 1b の II-b-7 は  $M_n=55.3$  万、 $x=0.51$  の試料であり、 $[\eta]$  の変化は何れもそれぞれ  $A_mB_nA_m$  型および  $B_mA_nB_m$  型の特徴を示しているが、ただ分子量の小さいものに比べて、温度の低下による  $[\eta]$  の減少の割合は著しくなっている。

選択溶媒中におけるブロック共重合体の  $[\eta]$  の温度依存性についての以上のような実験結果は、ブロック共重合体分子鎖の conformation の変化を表わすものとして解釈される

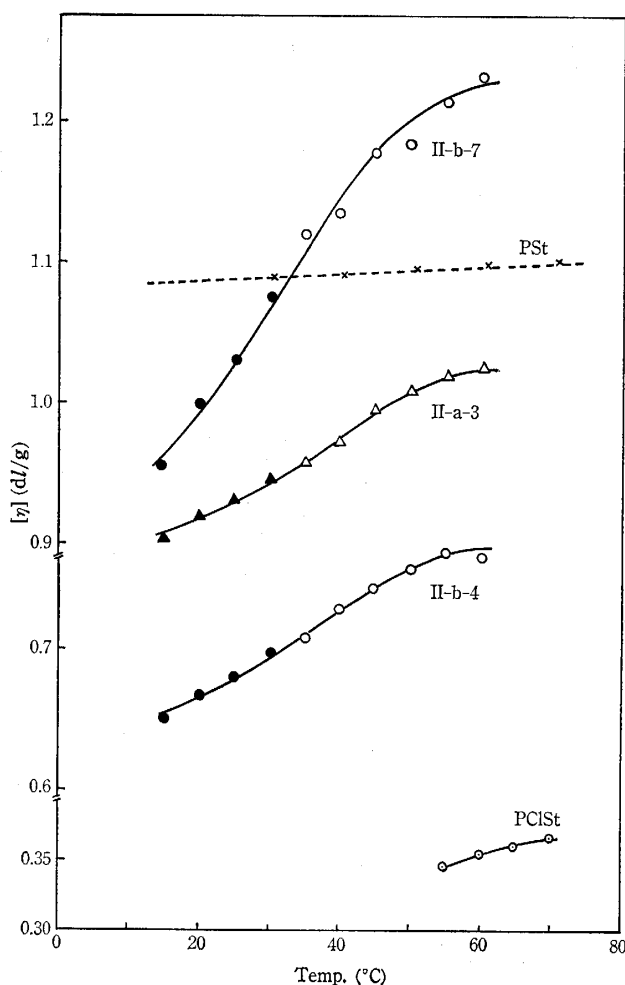


FIG. 1b. Temperature dependence of the intrinsic viscosities of  $B_mA_nB_m$  copolymers in cumene.

べきであり、一応、次のようなことが考えられる。ここに用いたクメンは PSt に対しては良溶媒であるが、PClSt には  $59.0^{\circ}\text{C}$  で  $\theta$  溶媒であり<sup>13)</sup>、 $50^{\circ}\text{C}$  付近では ClSt homopolymer は不溶となる。従って、クメン溶液中の St-ClSt ブロック共重合体分子鎖を考えると、分子全体としては溶解しているとしても、St ブロック鎖は充分伸びた状態であるが、ClSt ブロック鎖は恐らくかなり収縮した状態にあると推測される。このような場合には統計的な random coil chain の仮定が成立しないような特異な分子形態をとる可能性も出てくるわけであるが、前報<sup>9)</sup>に述べたようにクメン溶液中  $40^{\circ}\text{C}$  で一連の St-ClSt ブロック共重合体試料について  $[\eta]$  の測定を行なった結果、 $[\eta]$  の分子量依存性に関して Stockmayer-Fixman 式に従う  $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}$  の直線関係が成立すること、また、この関係から求めた非摂動鎖長が妥当な値を与えることから、少なくともこの温度では “pseudo gaussian chain” と考えてもよいであろうという結論を得たわけである。しかし、このような状況は温度が変化すれば当然、変り得るものであり、特に収縮した状態にある ClSt ブロック鎖は温度の低下と共にますます aggregate した形になり、分子内における St ブロック鎖の domain と ClSt ブロック鎖の domain は互いに分離して、分子形態としてはいわゆる “segregated conformation” をとることが考えられる。Dondos

ら<sup>70)</sup> および Urwin ら<sup>5b, 5c)</sup> はそれぞれ (スチレン-メチルメタクリレート)・2-ブロック共重合体および (スチレン-イソプレン)・2-ブロック共重合体の  $[\eta]$  の温度依存性について、ある一定温度付近で  $[\eta]$  の値が不連続に急激な変化を示すことを報告しており、random coil conformation から segregated conformation へと変る転移温度が存在するという見解をとっているが、クメン溶液中における St-ClSt ブロック共重合体の場合、Fig. 1a および Fig. 1b に得られた結果にはこのような転移点が必ずしも顕著に表われているとはいえないようである。しかし、 $A_m B_n A_m$  型の ClSt モル分率 ( $\geq 0.5$ ) の高い試料 I-b-1, I-c-2, I-b-5 および  $B_m A_n B_m$  型でも分子量の高い II-b-6 の  $[\eta]$  の変化の仕方はそれぞれある一定温度付近を境に変っていることは明らかであり、conformation の転移が起っていることは充分考えられる。また、単に segregated conformation をとるというだけでなく、場合によっては、分子鎖両端にある同種のブロック鎖の分子内あるいは分子間会合が起る可能性も考えられるが、 $[\eta]$  の測定結果からだけではこれらの点に関して明確な結論を得ることは困難であるので、次に浸透圧の第2ビリアル係数  $A_2$  および光散乱の測定などから検討を行なった。

## 2. 第2ビリアル係数 $A_2$ の温度依存性

高分子溶液の浸透圧  $\pi$  は溶液濃度  $c$  (g 溶質/ml 溶媒) に関して、次式のように展開される<sup>14)</sup>、

$$\pi = RT(c/M + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots) \quad (4)$$

濃度の2次の係数  $A_2$  が第2ビリアル係数、濃度の3次の係数  $A_3$  が第3ビリアル係数である。高分子の良溶媒系での浸透圧が Van't Hoff 則で与えられるそれより異常に大きい値を示すのは分子間の排除体積効果に基づくものであり、第2ビリアル係数  $A_2$  は溶液中での2つの分子鎖の相互作用が、また、第3ビリアル係数  $A_3$  は3つの分子鎖の相互作用が関係してくる量となる。

McMillan-Mayer の溶液理論に従うと  $A_2$  は次式で与えられる<sup>15)</sup>。

$$A_2 = -\frac{N_A}{2M^2 V} \int [F_2(1, 2) - F_1(1)F_1(2)] d(1, 2) \quad (5)$$

ここで  $V$  は溶液の全体積、 $F_1(1)$ ,  $F_1(2)$  はそれぞれ分子1および分子2の1体分布関数、 $F_2(1, 2)$  は分子1と2の相互作用を考える場合の2体分布関数、また (1), (2) はそれぞれ分子1および2の座標を表わす。McMillan-Mayer の理論を鎖状高分子溶液に適用する試みは最初 Zimm によって行なわれ、 $A_2$  が分子量  $M$  の増加と共に減少することが示された<sup>16)</sup>。

つづいて Flory および Krigbaum<sup>17)</sup>, Orofino ら<sup>18)</sup>, また、さらに倉田および山川<sup>19)</sup>, Albrecht<sup>20)</sup> などによって  $A_2$  に対する様々な理論が展開されたが、これらの理論によれば、高分子溶液の第2ビリアル係数  $A_2$  は次式のように表わされる<sup>14, 21, 22, 23)</sup>。

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{M^2} \phi \quad (6)$$

$$\phi = \bar{z} h(\bar{z})$$

$$\left( \bar{z} = (3/2\pi a^2)^{3/2} \beta n^{1/2} / \alpha_s^3, \quad \alpha_s^2 = \frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S_0^2 \rangle} \right)$$

なお、 $\phi$  は例えば次式で与えられる。

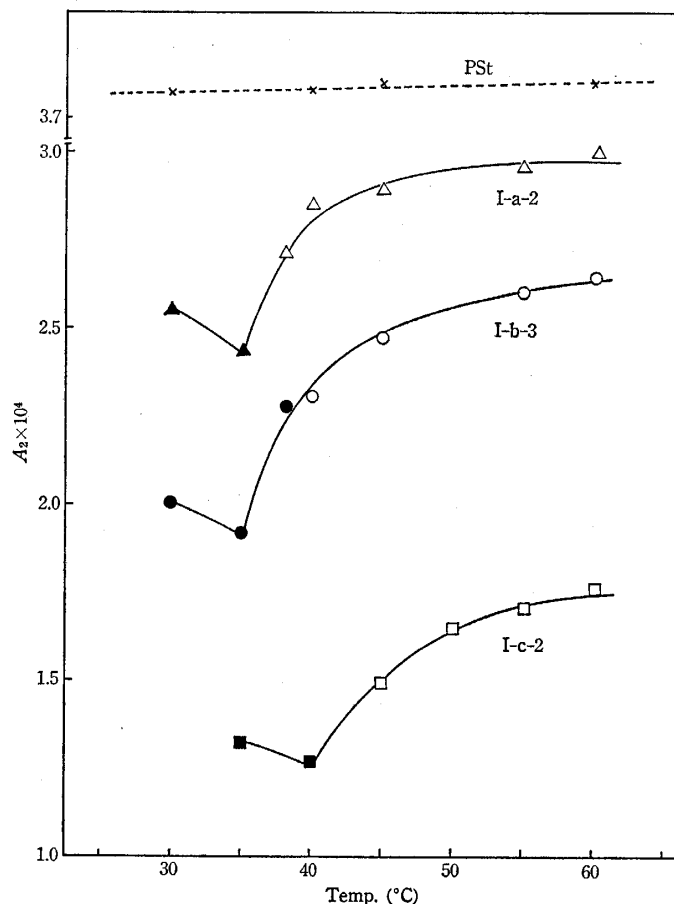


Fig. 2a. Temperature dependence of the second virial coefficients of  $A_mB_nA_m$  copolymers in cumene.

$$\phi = [1 - (1 + 0.683 \bar{z})^{-7.869}] / 5.047$$

(5) 式中の  $N_A$  は Avogadro 定数,  $a$  は鎖要素球の直径,  $n$  は鎖要素の数,  $\beta$  は要素に関する排除体積,  $\alpha_s$  は鎖慣性半径  $S$  に関する膨脹係数である。

従って, もし, 溶液中の鎖の conformation に変化が起れば,  $[\eta]$  と同様に  $A_2$  の値にもその影響が表われてくるべきであると思われる。

Fig. 2a は  $A_mB_nA_m$  型ブロック共重合体, Fig. 2b は  $B_mA_nB_m$  型ブロック共重合体について, 60°C から 25°C まで温度を変化させて  $A_2$  の値を測定した結果であるが, 比較のため PSt の測定値も示した。homopolymer である PSt の  $A_2$  の値は 60°C から 30°C まで温度を下げて, 僅かに減少する傾向が見られるものの, 殆ど変化しないが, ブロック共重合体の  $A_2$  の値には温度低下による減少が著しく, 特にある一定温度以降で急激な減少がみられる。そして, 分子量が 30~40 万の範囲にある試料についての結果をみると組成および分子構造の影響が  $A_2$  の温度依存性にも明瞭に表われている。先ず組成については St のモル分率が 0.66, 0.50, 0.33 と少なくなる程,  $A_2$  が急激に減少する温度が高く, 例えば  $A_mB_nA_m$  型では I-a-2 が 40~35°C の間, I-b-3 は 40°C 付近, I-c-2 は 45~40°C の間で  $A_2$  が急に変化している。分子構造に関しては  $A_mB_nA_m$  型と  $B_mA_nB_m$  型の  $A_2$  の温度依存性には明らかに異なった特徴がみられる。分子量および組成がほぼ,

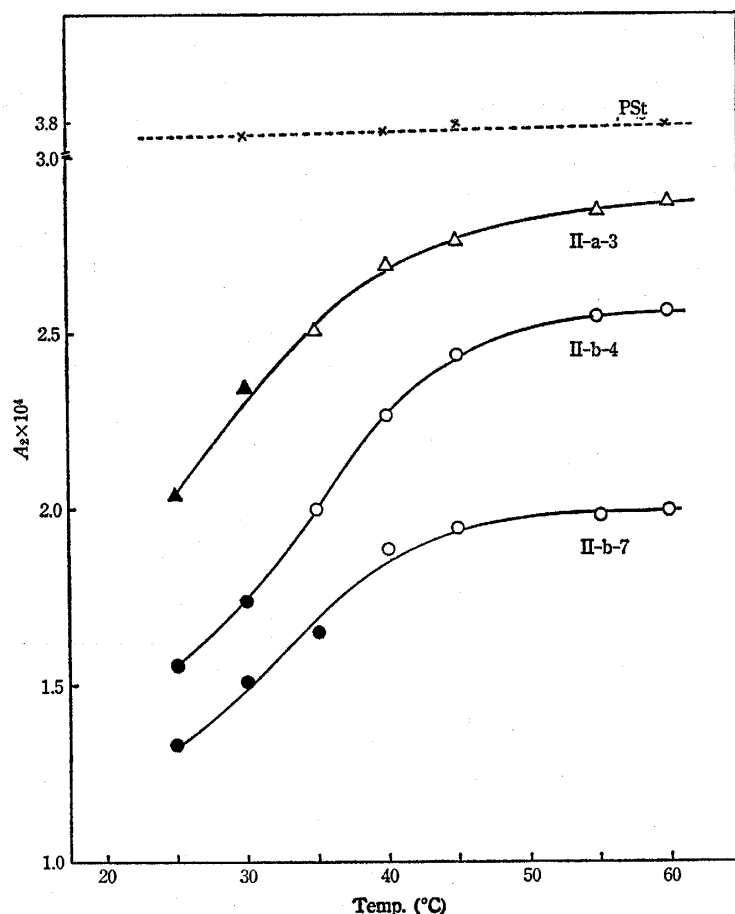


FIG. 2b. Temperature dependence of the second virial coefficients of  $B_m A_n B_m$  copolymers in cumene.

同一の試料に関して、 $A_2$  の著しく減少する温度は  $B_m A_n B_m$  型の方がかなり低いようである。例えば St のモル分率  $x$  が 0.65 の II-a-3 は 35~30°C,  $x=0.52$  の II-b-4 は 40~35°C 付近でそれぞれ  $A_m B_n A_m$  型の I-a-2 および I-b-3 より低い。また、分子量の影響について、Fig. 2b の II-b-7 は  $M_n=55.3$  万,  $x=0.51$  の試料であるが、組成が同一で分子量 30.1 万の II-b-4 と比較すると  $A_2$  の温度による変化は緩やかであり、減少が急になるのは 35°C 付近のようである。以上のような  $A_2$  の温度依存性についての測定結果は大体において  $[\eta]$  の温度依存性と対応しているように思われるが、ただ、温度低下に伴う  $[\eta]$  の値の減少が比較的緩やかで、特に溶液に濁りが出てくるような低温に至るまでも  $[\eta]$  の急激な減少は認められず、 $[\eta]$  測定の再現性も良好であったのに対し、低温における  $A_2$  の減少の仕方は著しく急激である。また、特に  $A_m B_n A_m$  型試料についてはある一定温度でそれまで減少していた  $A_2$  の値が急に増大するという変化がみられるが、Table II に示すようにこの温度—I-a-2 および I-b-3 では 30°C, I-c-2 では 35°C——では分子量  $M_n$  も、もはや通常の値にはならず、トルエン溶液で測定した場合の  $M_n$  より 20~30% 程度大きい値が得られることから、恐らく、分子間会合によるミセル形成が部分的に起っているものと考えられる。溶液には濁りが認められるが、このミセルはかなり安定なようで測定結果の再現性は良好である。ただ、これより低い温度、すなわち、I-a-2 および I-



TABLE II. Number-Average Molecular Weights of the St-ClSt Block Copolymers obtained from Osmotic Pressure Measurements in Cumene at Various Temperatures.

$M_n \times 10^{-4}$						
Temp. °C	A <sub>m</sub> B <sub>n</sub> A <sub>m</sub> type			B <sub>m</sub> A <sub>n</sub> B <sub>m</sub> type		
	I-a-2	I-b-3	I-c-2	II-a-3	II-b-4	II-b-7
25	~	~	~	38.6	30.2	56.2
30	48.7 (38.6)*	42.4 (36.7)	~ (31.2)	38.6 (39.0)	29.7 (30.1)	57.1 (55.3)
35	40.2	35.9	39.2	38.3	29.9	57.0
38	39.8	35.9	~	~	~	~
40	39.8	36.1	32.8	38.8	30.2	56.9
45	39.9	36.7	31.4	38.5	30.3	56.8
50	~	~	32.6	~	~	~
55	39.4	36.9	31.8	39.1	30.1	56.4
60	39.8	36.5	32.3	38.4	30.2	56.3

\* Values in parentheses are those determined in toluene at 30°C.

b-3 については 25°C, I-c-2 については 20°C で測定を行なうと  $\pi/c \sim c$  の plot に直線性が成立しない。これは低温になるに従い、分子間会合が更に進み、ミセルとしての溶解状態も不安定になり、沈殿への移行が始まるためであると推定される。一方、B<sub>m</sub>A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> 型に関しては状況はかなり異なるようであり、30°C 付近から溶液に濁りは認められるものの、25°C まで普通の測定が可能であり、 $\pi/c \sim c$  の plot の直線性およびその関係から求めた  $M_n$  の値について特に異常性はみられない。従って、この場合は温度の低下と共に分子鎖両端にある ClSt ブロック鎖は収縮した状態になり、40°C 以下で  $A_2$  が急に減少

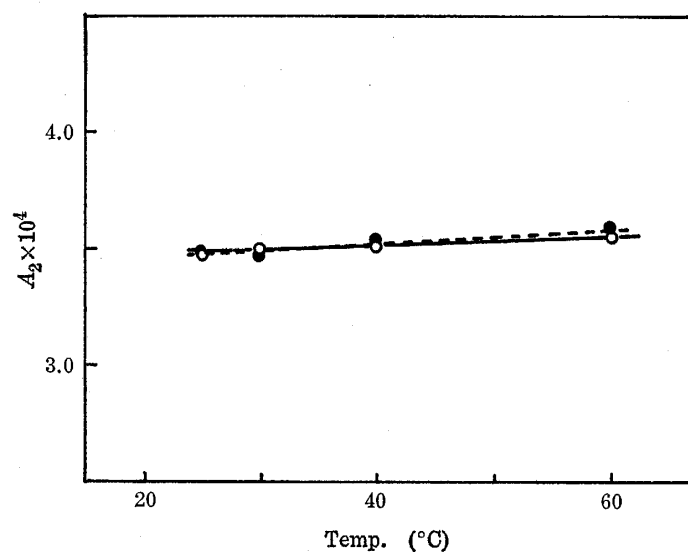


FIG. 3. Temperature dependence of the second virial coefficients of the St-ClSt block copolymers in toluene.

—○—; I-b-3, —●—; II-b-4.

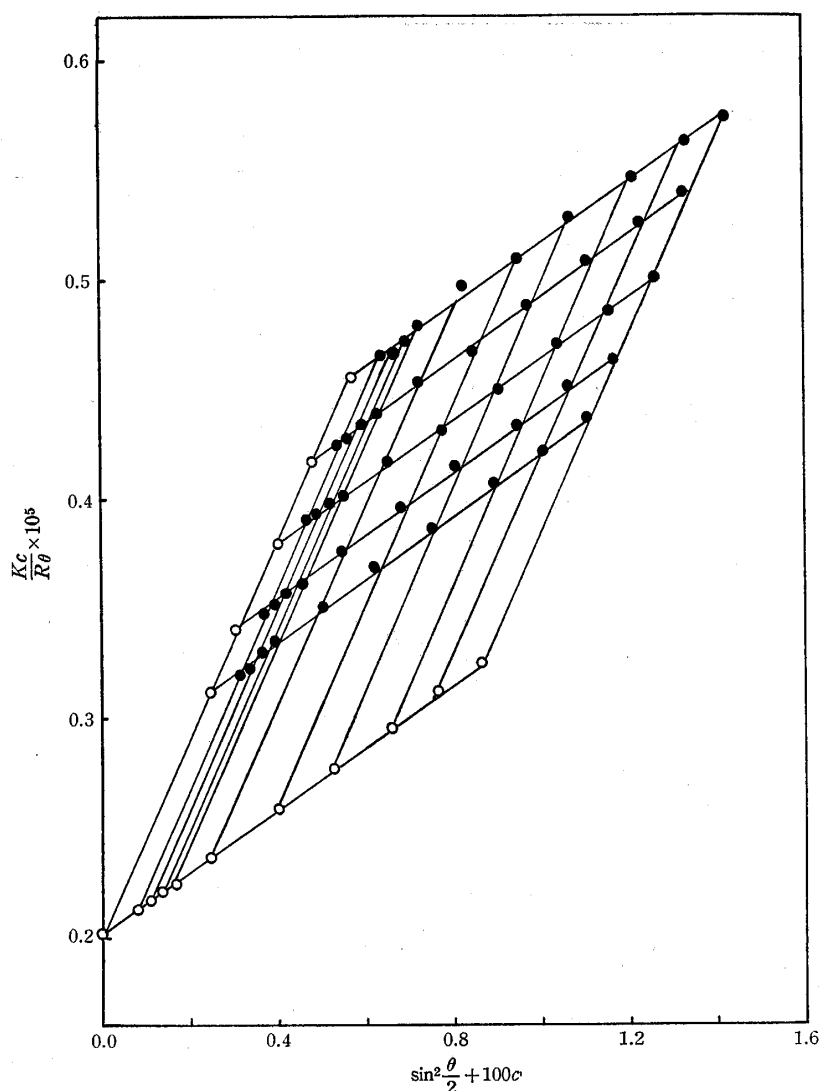


FIG. 4a. Zimm plot for II-a-3 in cumene at 60°C.

する付近では分子鎖 conformation として、恐らく分子内会合もある特異な segregated form をとっているものと思われるが、 $A_mB_nA_m$  型共重合体の場合とは異なり、分子間会合による多分子ミセルの形成は起っていないと考えられる。

$A_mB_nA_m$  型および  $B_mA_nB_m$  型何れのブロック共重合体にも共通な現象としては、選択溶媒中で温度を下げて行っても  $A_2=0$ 、すなわち homopolymer 溶液におけるような  $\theta$  状態は実現しないことが明らかになった。これは  $A_2=0$  になる前に分子鎖形態が random coil form から segregated form へと移行し、また、さらに分子内あるいは分子間会合による conformation の異常が起るとすれば、当然の結果であろう。なお、 $A_2$  および  $[\eta]$  についての data を比較すると、 $[\eta]$  の温度依存性の測定結果は  $A_2$  の結果と大体、対応するような特徴を示してはいるが、random coil conformation から segregated conformation への移行がどの温度付近で始まっているのか、 $[\eta]$  の値からだけでは明確に決め難い所があるようである。

Fig. 3 には参考のため、PSt および PClSt の何れに対しても良溶媒であるトルエンを

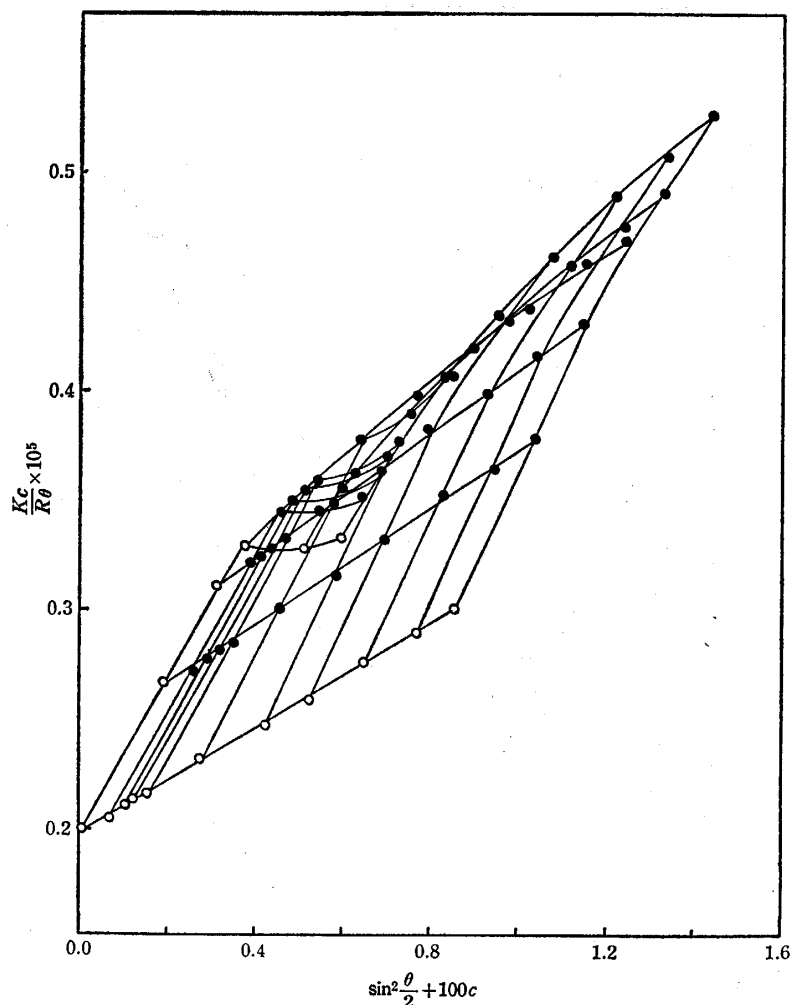


FIG. 4b. Zimm plot for II-a-3 in cumene at 40°C.

用いて 60~25°C の温度範囲で測定したブロック共重合体の  $A_2$  の値を温度の関数として示した。非選択溶媒中におけるブロック共重合体の  $A_2$  は homopolymer の場合と同様に、温度の低下と共に直線的にやや減少する傾向を示すが、選択溶媒中における挙動とは全く異なっている。

### 3. 光散乱の測定結果にみられる異常性

[ $\eta$ ] および  $A_2$  の温度依存性の測定結果から、40°C 以下の温度では St-ClSt ブロック共重合体の分子鎖 conformation に異常性が起っていることが明らかであるが、この点を更に確かめるために光散乱の測定を行なった。Fig. 4~5 はその二、三の例を示したものである。Fig. 4a および 4b にはそれぞれ 60°C および 40°C で  $B_m A_n B_m$  型試料の II-a-3 のクメン溶液について得られた Zimm plots であるが、大体において正常な plot を示しており、これらより求めた分子量  $M_{app}$  は何れも良溶媒トルエンを用いて測定した  $M_{app}$  の値とほぼ、一致する。他の  $B_m A_n B_m$  型試料についても同様な結果であり、60°C では全く正常な plot が、40°C では高濃度側の溶液 (II-a-3 では  $c=0.60$  g/dl および  $0.51$  g/dl の 2 溶液) について低角度側で  $Kc/R_\theta$  の値が小さく、直線から外れて上に凸な曲線と

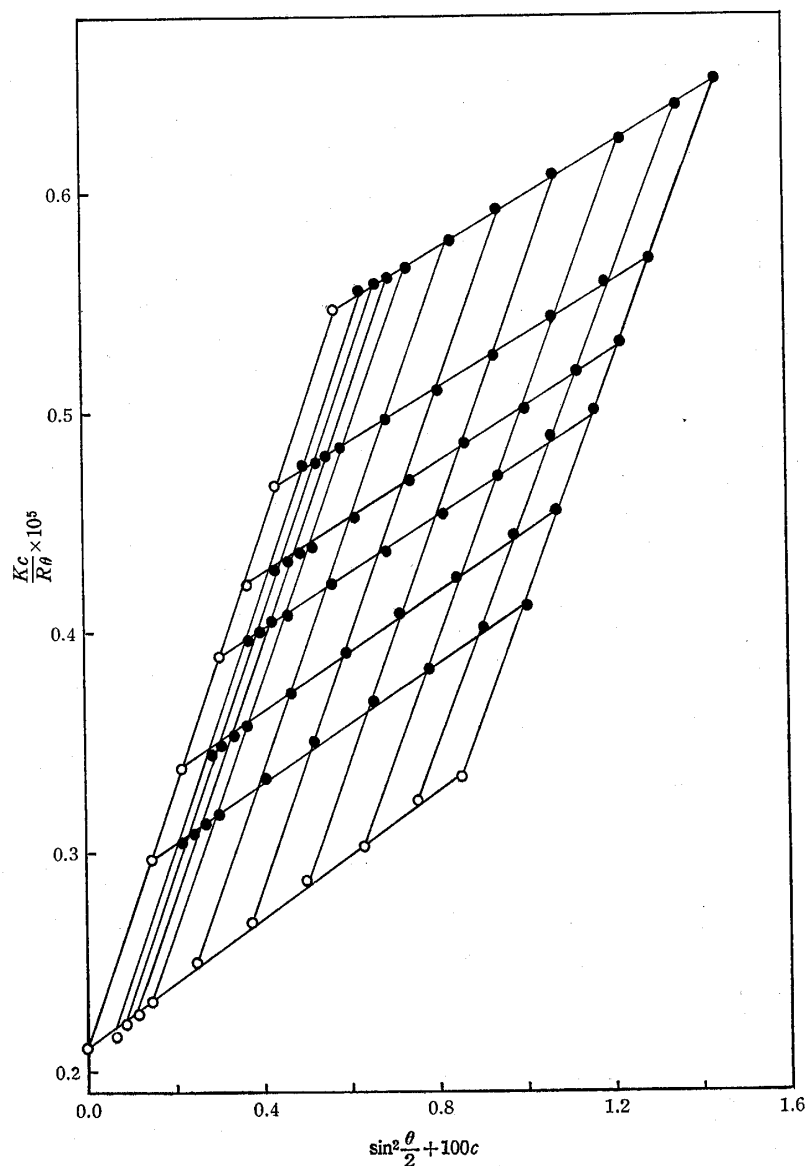


FIG. 5a. Zimm plot for I-a-2 in cumene at 60°C.

なる傾向が認められるが大体において正常な Zimm plot が得られた。以上の結果は 40°C 付近までは分子鎖 conformation に異常がないということを意味するものであり、 $[\eta]$  や  $A_2$  の測定結果からの結論が更に確められたといえることができる。これに反して、 $A_mB_nA_m$  型共重合体では状況はかなり異なり、クメン溶液、60°C で光散乱を測定した場合に得られる Zimm plot は Fig. 5a にみられる通り正常であるが、40°C では Fig. 5b に示すように著しく歪んだ Zimm plot しか得られないことが明らかになった。Fig. 5b のような Zimm plot の異常性は分子間会合によって多分子ミセル形成が起る場合に認められることが、例えば、ポリビニルアルコール水溶液<sup>24)</sup>やアミロース水溶液<sup>25)</sup>などの測定結果について報告されており、 $A_mB_nA_m$  型の St-ClSt ブロック共重合体溶液でもこのような現象が起っていることを示すものである。ブロック共重合体が稀薄溶液中において多分子ミセルを形成する例はこれまでも (St-メチルメタクリレート)・2-ブロック共重合体につい

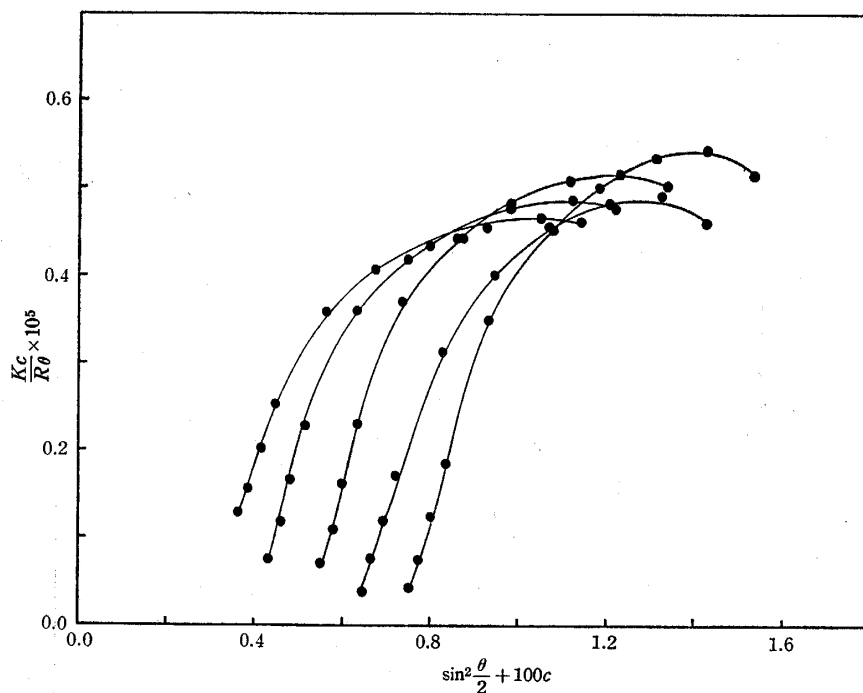


FIG. 5b. Zimm plot for I-a-2 in cumene at 40°C.

ての稲垣らおよび<sup>4b, 4c, 26)</sup>倉田らの研究<sup>27)</sup>, Price らによる (St-イソブレン)・2-ブロック共重合体<sup>6)</sup> および (St-ブタジエン)・3-ブロック共重合体<sup>28)</sup> に関する研究などにおいて報告されている。浸透圧の測定においても 35~30°C 付近で  $A_2$  の値が飛躍的に変り, 数平均分子量  $M_n$  の値が普通より 20~30% 程度大きくなるという結果が得られたことは既に述べたが,  $A_m B_n A_m$  型 St-ClSt 共重合体溶液では温度に依存してミセル形成が起るといことが光散乱の測定結果からも確められたといえる。すなわち, 温度の低下と共に  $A_m B_n A_m$  型共重合体の分子鎖 conformation は random coil form から segregated form へと変化し, さらに分子間会合によって部分的に多分子ミセルを形成するという経過をとるものと思われる。ミセルが形成される温度は共重合体試料の組成, 分子量によって変るが, 同一試料について, 光散乱に異常性が現われる温度は浸透圧第 2 ビリアル係数  $A_2$  の測定から推定される温度よりやや高く, 両者の間には幾分ずれがあるようである。この点に関しては, 溶液の濃度や経時変化などが影響してくるということも考えられるが, 未だ, 明確な説明を与えることはできない。

### References

- 1) "Block Copolymers", ed. D.C. Allport, W.H. Janes, Applied Science Publishers Ltd., London, 1973.
- 2) (a) M. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujo, H. Asai, *Polymer*, **9**, 425 (1968).  
 (b) M. Matsuo, S. Sagae, H. Asai, *ibid.*, **10**, 79 (1968).  
 (c) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules*, **3**, 87 (1970).
- 3) (a) E. Vanzo, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1727 (1966).  
 (b) C. Sadron, *Angew. Chem.*, **75**, 472 (1963).  
 (c) G.E. Molau, W.M. Wittbrodt, *Macromolecules*, **1**, 260 (1968).
- 4) (a) H. Ohnuma, T. Kotaka, H. Inagaki, *Polymer J.*, **1**, 716 (1970).  
 (b) T. Kotaka, T. Tanaka, H. Inagaki, *ibid.*, **3**, 327 (1972).

- (c) T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki, *ibid.*, **3**, 338 (1972).
- 5) (a) J. R. Urwin, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1649 (1969).
- (b) M. Girolamo, J. R. Urwin, *ibid.*, **24**, 729 (1971).
- (c) M. Girolamo, J. R. Urwin, *Europ. Polymer J.*, **7**, 693 (1971).
- (d) J. R. Urwin, M. Girolamo, *ibid.*, **7**, 785 (1971).
- 6) C. Price, J. D. G. McAdam, T. P. Lally, D. Woods, *Polymer*, **15**, 228 (1974).
- 7) (a) A. Dondos, *Makromol. Chem.*, **147**, 123 (1971).
- (b) A. Dondos, *Polymer Letters*, **9**, 871 (1971).
- (c) A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, *Polymer*, **13**, 97 (1972).
- (d) A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, *Polymer*, **16**, 698 (1975).
- 8) M. Shima, E. Ogawa, K. Konishi, *Makromol. Chem.*, **177**, 241 (1976).
- 9) M. Shima, E. Ogawa, S. Ban, M. Sato, *Science Reports, Tokyo Woman's Christian College*, **26**, 419 (1976).
- 10) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
- 11) C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons. Inc., New York, 1961.
- 12) (a) W. H. Stockmayer, L. D. Moore Jr., M. Fixman, B. N. Epstein, *J. Polym. Sci.*, **16**, 517 (1955).
- (b) W. Bushuk, H. Benoit, *Can. J. Chem.*, **36**, 1616 (1958).
- 13) Y. Izumi, Y. Miyake, *Polymer J.*, **4**, 2761 (1972).
- 14) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row Publishers, New York, 1971.
- 15) W. G. McMillan, J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **13**, 276 (1945).
- 16) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946).
- 17) P. J. Flory, W. R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950).
- 18) T. A. Orofino, P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067 (1957).
- 19) M. Kurata, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **29**, 311 (1958).
- 20) A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1002 (1957).
- 21) W. H. Stockmayer, *Makromol. Chem.*, **35**, 54 (1960).
- 22) M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **41**, 139 (1964).
- 23) H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2103 (1968).
- 24) T. Matsuo, H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **53**, 130 (1962).
- 25) E. Husemann, B. Pfannemuller, W. Burchard, *Makromol. Chem.*, **59**, 1 (1963).
- 26) T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki, *Macromolecules*, **7**, 311 (1974).
- 27) H. Utiyama, K. Takenaka, M. Mizumori, M. Fukuda, Y. Tsunashima, M. Kurata, *Macromolecules*, **7**, 515 (1974).
- 28) T. P. Lally, C. Price, *Polymer*, **15**, 325 (1974).

## Conformational Behaviour of (Styrene-*p*-Chlorostyrene) Tri-Block Copolymers in Dilute Solutions

### II. Conformational Transition in a Selective Solvent

Mikiko Shima, Etsuyo Ogawa, and Mari Sato

#### Synopsis

Intrinsic viscosity, osmotic second virial coefficient, and light scattering of  $B_m A_n B_m$  and  $A_m B_n A_m$  copolymers (A; styrene monomeric unit, B; *p*-chlorostyrene monomeric unit,  $m$  and  $n$  denote the number of units) in cumene, which is a good solvent for polystyrene but a theta solvent for poly-*p*-chlorostyrene at 59.0°C, were studied over the temperature range of 65°C to 15°C. The results suggested that conformational transition from a random coil form to a segregated form occurs at a critical temperature which appeared to be in the range of 40°C to 35°C, depending on the composition, molecular weight and structure of block copolymers; theta condition could not be attained by cooling the block copolymer solutions, and micelle formations due to intermolecular associations were found in some cases below the transition temperature.